

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08F 4/658, 10/00	A1	(11) 国際公開番号 WO97/13793 (43) 国際公開日 1997年4月17日(17.04.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02921 (22) 国際出願日 1996年10月8日(08.10.96) (30) 優先権データ 特願平7/263235 1995年10月11日(11.10.95) JP 特願平8/119338 1996年5月14日(14.05.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 木岡 護(KIOKA, Mamoru)[JP/JP] 古城真一(KOJOH, Shinichi)[JP/JP] 屋敷恒雄(YASHIKI, Tsuneo)[JP/JP] 〒740 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内 Yamaguchi, (JP)		(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, KR, SG, US, 欧州特許 (BE, DE, FR, GB, IT, NL). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF SOLID TITANIUM CATALYST COMPONENT FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYOLEFINS (54)発明の名称 オレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法およびポリオレフィンの製造方法 (57) Abstract A process for preparing a solid titanium catalyst component for the polymerization of olefins by bringing a magnesium compound (A) into contact with a titanium compound (B) in a solution state to prepare a solid titanium catalyst component comprising titanium, magnesium and halogen as the essential components, wherein the titanium compound in a solution state as the component (B) is a liquid mixture comprising 88 to 99 wt% of a titanium compound and 1 to 12 wt% of a hydrocarbon mixture containing halogenated hydrocarbons. This process can give a solid titanium catalyst component for the polymerization of olefins exhibiting a high activity per unit quantity of the catalyst.		

2

体生成物と溶液状のチタン化合物とを接触させて固体状チタン触媒成分を形成させる方法などが知られている。そしてこの固体状チタン触媒成分を炭素原子数が3以上の α -オレフィンの重合時に使用することにより、高立体規則性を有する重合体を高い収率で製造することができることも知られている。

このような状況のもと本願発明者らは、さらに重合活性に優れた固体状チタン触媒成分について鋭意検討した結果、上記のような方法により固体状チタン触媒成分を調製する際に、溶液状のチタン化合物成分として、ハロゲン含有炭化水素を含有する炭化水素が特定の割合で含まれているチタン化合物混合液を用いると、意外にも純度100%のチタン化合物を用いたときに比べ単位触媒当りのチタン担持量が増加するため単位触媒当たりの活性に優れる固体状チタン触媒成分が得られることを見出して本発明を完成するに至った。

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、単位触媒当たりの重合活性が高いオレフィン重合用固体状チタン触媒成分を得られるような固体状チタン触媒成分の調製方法を提供することを目的とするとともに、この方法により得られた固体状チタン触媒成分を用いるポリオレフィンの製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明では、(A) マグネシウム化合物と(B) 溶液状のチタン化合物とを接触させてチタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製するに際して、

明 細 書

オレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法および ポリオレフィンの製造方法

技術分野

本発明は、オレフィン重合用触媒の触媒成分として用いられる固体状チタン触媒成分の調製方法およびこの方法により得られた触媒成分を用いたポリオレフィンの製造方法に関するものである。

背景技術的

従来より、 α -オレフィンの単独重合体あるいはエチレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するために用いられる触媒として、活性状態のハロゲン化マグネシウムに担持されたチタン化合物を含む触媒が知られている。このようなオレフィン重合触媒としては、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルを必須成分とする固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とからなる触媒が知られている。

マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルを必須成分とする固体状チタン触媒成分の製造方法についてはすでに多くの提案があり、固体状チタン触媒成分の製造方法としては、たとえば、溶液状のマグネシウム化合物と溶液状のチタン化合物とを電子供与体の存在下に接触させて生成させた固体成分に多価カルボン酸エステルを担持させて固体生成物を形成させ、さらにこの固

本発明によると単位触媒当たりのチタン担持量が増加するため単位触媒当たりの重合活性が高いオレフィン重合用固体状チタン触媒成分が得られる。

本発明に係るポリオレフィンの製造方法は、

- (a) 前記の方法で得られた固体状チタン触媒成分と、
 - (b) 有機アルミニウム触媒成分と、
 - (c) Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分と
- からなるオレフィン重合用触媒を用いてポリオレフィンを製造している。

本発明によると高い重合活性（単位触媒当たり）でポリオレフィンが製造できる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る固体状チタン触媒成分の調製方法の一例を示す説明図であり、図2は、四塩化チタン混合液の組成を求めるときに用いられる装置を示す概略説明図である。

図2中、1はコンデンサー、2は丸底フラスコ、3は氷水、4は冷却水循環ポンプ、5はペリスターポンプ、6はスターラーをそれぞれ示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法およびポリオレフィンの製造方法について具体的に説明する。

本発明では、(A) マグネシウム化合物と(B) 溶液状のチタン化合

前記(B) 溶液状のチタン化合物として、チタン化合物 88～99 重量%とハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素 1～12 重量%とからなるチタン化合物混合液を用いてオレフィン重合用固体状チタン触媒成分を調製方法している。

このようなオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法としては、たとえば、

(A') 溶液状のマグネシウム化合物と(B) 溶液状のチタン化合物とを(C) 電子供与体の共存下に接触させて生成させた固体成分に、多価カルボン酸エステルを担持させて、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製するに際して、

前記(B) 溶液状のチタン化合物として、チタン化合物 88～99 重量%とハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素 1～12 重量%とからなるチタン化合物混合液を用いる方法、

(A') 溶液状のマグネシウム化合物と(B) 溶液状のチタン化合物とを(C) 電子供与体の共存下に接触させて生成させた固体成分に、多価カルボン酸エステルを担持させて形成された固体生成物と、(B') 溶液状のチタン化合物とを接触させてチタン、マグネシウム、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製するに際して、

前記(B) 溶液状のチタン化合物および／または前記(B') 溶液状のチタン化合物として、チタン化合物 88～99 重量%とハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素 1～12 重量%とからなるチタン化合物混合液を用いる方法などがある。

iso-C₄H₉)₄、Ti(O-2-エチルヘキシル)₄などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。

これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく、さらにテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらチタン化合物は、チタン化合物混合液中に1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

チタン化合物混合液に含まれる「ハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素」は、ハロゲン含有炭化水素と炭化水素との混合物である。

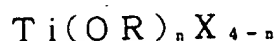
ここでハロゲン含有炭化水素として具体的には、クロロエタン、クロロプロパン、クロロブタン、クロロヘキサン、クロロヘプタン、クロロオクタン、クロロノナン、クロロデカンなどのハロゲン含有脂肪族炭化水素；クロロシクロヘキサンなどのハロゲン含有脂環式炭化水素；クロロベンゼン、クロロトルエンなどのハロゲン含有芳香族炭化水素などが挙げられる。これらのハロゲン含有炭化水素は、ハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素中に複数含有されていてもよい。ハロゲン含有炭化水素は、チタン化合物混合液中に0.01～3.0重量%の割合で含有されていることが望ましい。

炭化水素としては、飽和脂肪族炭化水素、不飽和脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などが挙げられ、炭素原子数が4～16の炭化水素が好ましく、特に炭素原子数が4～16の飽和炭化水素が好ましい。炭素原子数が4～16の飽和炭化水素としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカンなどが挙げられる。これらのなかでは、炭素原子数が5～14、好

物とを接触させてチタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製するに際して、
前記(B) 溶液状のチタン化合物として、チタン化合物 88～99 重量%とハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素 1～12 重量%とからなるチタン化合物混合液を用いている。

本発明で用いられるチタン化合物混合液は、チタン化合物 88～99 重量%、好ましくは 90～99 重量%と、ハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素 1～12 重量%、好ましくは 1～10 重量%とからなることが望ましい。

チタン化合物混合液に含まれるチタン化合物としては、たとえば、次式で示される 4 価のチタン化合物を挙げることができる。



(式中、R は炭化水素基を示し、X はハロゲン原子を示し、n は $0 \leq n \leq 4$ である)

このようなチタン化合物として、具体的には、

TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、
 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O-isO-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、
 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、
 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-}$

フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩、炭酸マグネシウム、ホウ酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム等の無機酸塩などを挙げることができるが、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらにこれらの化合物の2種以上の混合物であってもよい。これらの中では、ハロゲン化マグネシウム、特に塩化マグネシウムが好ましい。

本発明では、マグネシウム化合物は溶液状のマグネシウム化合物、マグネシウム化合物懸濁液などの液状のマグネシウム化合物として用いることができる。マグネシウム化合物が固体である場合には、マグネシウム化合物可溶化能を有する溶媒に溶解して溶液状のマグネシウム化合物とするか、またはマグネシウム化合物可溶化能を有さない媒体に懸濁してマグネシウム化合物懸濁液として用いる。マグネシウム化合物が液体である場合には、そのまま溶液状のマグネシウム化合物として用いることができ、これをマグネシウム化合物可溶化能を有する溶媒に溶解して溶液状のマグネシウム化合物として用いることもできる。本発明では、マグネシウム化合物は、溶液状のマグネシウム化合物として用いることが好ましい。

マグネシウム化合物可溶化能を有する溶媒としては、たとえばチタン酸エステルを用いることができる他、アルコール、アルデヒド、アミン、カルボン酸およびチタン以外の金属酸エステルなどの電子供与体(E)を用いることができ、これら化合物は単独で用いても二

ましくは6～12の飽和炭化水素が好ましい。これらの飽和炭化水素は、ハロゲン含有炭化水素を含む飽和炭化水素中に複数含有されていてもよい。

このようなチタン化合物混合液としては、たとえばチタン化合物90～98.6重量%と、2-クロロオクタン0.1～0.9重量%と、ヘキサン0～0.4重量%と、オクタン0.7～4.5重量%と、ノナン0.1～0.5重量%と、デカン0.5～3.7重量%とからなる混合液が挙げられる。

チタン化合物混合液は、前記チタン化合物およびハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素を前記のような組成となるように配合したものであってもよく、後述するような固体状チタン化合物触媒成分を調製する際に得られるチタン化合物含有溶液を蒸留して前記のような組成としたものであってもよい。

本発明で用いられるマグネシウム化合物(A)として具体的には、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；

メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；

フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド；

エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；

ができる。

カルボン酸としては、カプリル酸、2-エチルヘキサノイック酸、ウンデシレニック酸、ウンデカノイック酸、ノニリック酸、オクタノイック酸などの炭素原子数が7以上の有機カルボン酸類を挙げることができる。

アルデヒドとしては、カプリックアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、カプリルアルデヒド、ウンデシリックアルデヒドなどの炭素原子数が7以上のアルデヒド類を挙げることができる。

アミンとしては、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ウンデシルアミン、2-エチルヘキシルアミンなどの炭素原子数が6以上のアミン類などを挙げることができる。

金属酸エステルとしては、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシドなどのジルコニウムテトラアルコキシド類などを挙げることができる。

これらチタン酸エステルおよび電子供与体(E)は、不活性溶媒とともに用いることができ、このような不活性溶媒としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

種以上を混合して用いてもよい。

チタン酸エステルとしては、オルトチタン酸メチル、オルトチタン酸エチル、オルトチタン酸n-プロピル、オルトチタン酸i-プロピル、オルトチタン酸n-ブチル、オルトチタン酸i-ブチル、オルトチタン酸n-アミル、オルトチタン酸2-エチルヘキシル、オルトチタン酸n-オクチル、オルトチタン酸フェニル、オルトチタン酸シクロヘキシルなどのオルトチタン酸エステル；ポリチタン酸メチル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸n-プロピル、ポリチタン酸i-プロピル、ポリチタン酸n-ブチル、ポリチタン酸i-ブチル、ポリチタン酸n-アミル、ポリチタン酸2-エチルヘキシル、ポリチタン酸n-オクチル、ポリチタン酸フェニル、ポリチタン酸シクロヘキシルなどのポリチタン酸エステル類を挙げることができる。

マグネシウム化合物可溶化能を有するアルコールとしては、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルカルビトール、2-メチルペンタノール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、テトラデシルアルコール、ウンデセノール、オレイルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール；シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどの脂環族アルコール；ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、 α -メチルベンジルアルコール、 α, α -ジメチルベンジルアルコールなどの芳香族アルコール；n-ブチルセロソルブ、1-ブトキシ-2-プロパノールなどのアルコキシ基を含んだ脂肪族アルコールなどを挙げるこ

触媒成分を調製する方法。

- ③ ②で得られた固体状チタン触媒成分にさらにチタン化合物混合液を接触させて、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製する方法。
- ④ $\text{Mg}(\text{OR}^1)_2$ (但し、 R^1 はアルキル基) を炭化水素に懸濁させたマグネシウム化合物懸濁液に、チタン化合物混合液を接触させて、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製する方法。ただし、チタン化合物混合液に含まれるチタン化合物がハロゲンを含まない化合物である場合は、いずれかの工程でチタン化合物とハロゲン化剤とを接触させる。
- ⑤ 溶液状の有機マグネシウム化合物 (たとえば MgR^2_2 、 MgR^2R^3 、但し R^2 、 R^3 は炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基) と、チタン化合物混合液とを接触させて、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製する方法。ただし、チタン化合物混合液に含まれるチタン化合物がハロゲンを含まない化合物である場合には、いずれかの過程においてハロゲンを含有しないチタン化合物と、 SiX_4 、 R^4X (但し、 X はハロゲン、 R^4 は炭化水素) などのハロゲン化剤とを接触させることを必須とする。
- ⑥ ④および⑤において、いずれかの過程で多価カルボン酸エステルを接触させて、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製

このような溶媒にマグネシウム化合物が溶解している溶液状のマグネシウム化合物(A')中、マグネシウム化合物は、該溶媒に対して通常0.1～20モル/ℓ、好ましくは、0.5～5モル/ℓの割合で含まれている。

マグネシウム化合物可溶化能を有さない媒体としては、たとえば前記不活性溶媒と同様の炭化水素が挙げられ、芳香族炭化水素が好ましい。

このようなマグネシウム化合物可溶化能を有さない媒体にマグネシウム化合物が懸濁している懸濁液中、マグネシウム化合物は、該媒体に対して通常0.1～20モル/ℓ、好ましくは、0.5～5モル/ℓの割合で含まれている。

本発明では、前記マグネシウム化合物とチタン化合物混合液とを接触させてチタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製する。マグネシウム化合物は、上述のように通常溶液状または懸濁状で用いられる。

固体状チタン触媒成分の具体的な調製方法としては、たとえば以下のような方法がある。

- ① 溶液状のマグネシウム化合物と、チタン化合物混合液とを電子供与体(C)の共存下に接触させて、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製する方法。
- ② 溶液状のマグネシウム化合物と、チタン化合物混合液とを電子供与体(C)の共存下に接触させて生成させた固体成分に、多価カルボン酸エステルを担持させて、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルを必須成分とする固体状チタン

チタン触媒成分において、ハロゲン／チタン（原子比）は約 2 ～ 200、好ましくは約 4 ～ 100 の範囲にあり、マグネシウム／チタン（原子比）は約 1 ～ 100、好ましくは約 2 ～ 50 の範囲にあることが望ましい。また、多価カルボン酸エステルを含有する場合は、多価カルボン酸エステル／チタン（モル比）は約 0.01 ～ 100、好ましくは約 0.2 ～ 10 の範囲にあることが望ましい。

本発明では、固体状チタン触媒成分の調製方法として下記のような方法を採用することが好ましい。これらのなかでは、重合活性の点から (2) の方法を採用することが好ましい。

(1) 溶液状のマグネシウム化合物(A')と溶液状のチタン化合物(B)

とを電子供与体(C)の共存下に接触させて生成させた固体成分に、多価カルボン酸エステルを担持させて、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製する方法。

(2) 溶液状のマグネシウム化合物(A')と溶液状のチタン化合物(B)

とを電子供与体(C)の共存下に接触させて生成させた固体成分に、多価カルボン酸エステルを担持させて形成された固体生成物と、溶液状のチタン化合物(B')とを接触させてチタン、マグネシウム、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製するに際して、前記(B)溶液状のチタン化合物および／または前記(B')溶液状のチタン化合物として、チタン化合物混合液を用い固体状チタン触媒成分を調製する方法。この場合、前記(B)溶液状のチタン化合物および(B')溶液状のチタン化合物の両方にチタン化合物混合液を用いることが好ましい。

する方法。

- ⑦ ④～⑥において、いずれかの過程で有機担体または無機担体と接触させて、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製する方法。
- ⑧ 界面活性剤の共存下、炭化水素中にハロゲン化マグネシウムとアルコールの錯体粒子を熔融状態で含有する懸濁液を急冷して、該錯体粒子を固化させることにより得られる固体成分にチタン化合物混合液と多価カルボン酸エステルとを接触させ前記固体成分にチタン化合物と多価カルボン酸エステルとを担持させてチタン、マグネシウム、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製する方法。

なお、ここで固体状チタン触媒成分に担持する多価カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルが好ましく、フタル酸ジエステルが特に好ましい。

固体状チタン触媒成分を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばチタン化合物は、マグネシウム化合物 1 モル当り、該溶液中のチタン化合物として 0.01～1000 モル、好ましくは 0.1～200 モルの量で用いられ、多価カルボン酸エステルは、マグネシウム化合物 1 モル当り、0.01～10 モル、好ましくは 0.1～5 モルの量で用いられる。電子供与体(C)は、マグネシウム化合物 1 モル当り、0.01～5 モル、好ましくは 0.05～2 モルの量で用いられる。

このようにして得られる固体状チタン触媒成分は、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分として含有している。この固体状

よい。

ここで炭化水素溶媒(D) および(D')としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。なお電子供与体(C) および(C')については後述する。

本発明では、溶液状のチタン化合物(B) および／または(B')として、前記のようなチタン化合物混合液が用いられるが、このチタン化合物混合液は、固体生成物を形成する工程(I)で得られる固体生成物に担持されなかったチタン化合物を含有する溶液、および／または、固体状チタン触媒成分を生成させる工程(II)で得られる固体状チタン触媒成分に担持されなかったチタン化合物を含有する溶液を蒸留することにより得られた精製チタン化合物混合液であってもよく、該精製チタン化合物混合液と液状チタン化合物とを前記の組成となるように配合したものであってもよい。

なお、固体生成物に担持されなかったチタン化合物を含有する溶液は、(A')溶液状のマグネシウム化合物と前記チタン化合物(溶液状のチタン化合物)と(C)電子供与体とを接触させて固体生成物を調製する際に生じるものであってもよく、(A')溶液状のマグネシウム化合物とチタン化合物混合液と(C)電子供与体とを接触させて固体生成物を調製する際に生じるものであってもよい。また、固体状チタン触媒成分に担持されなかったチタン化合物を含有する溶液は、

この(B) 溶液状のチタン化合物および(B') 溶液状のチタン化合物は、同一の組成を有するチタン化合物混合液であってもよく、異なる組成を有するチタン化合物混合液であってもよい。また、(B) 溶液状のチタン化合物および(B') 溶液状のチタン化合物の一方にのみチタン化合物混合液を用いた場合、他方の溶液状のチタン化合物としては、前記 4 価のチタン化合物、好ましくはハロゲン含有チタン化合物、より好ましくはテトラハロゲン化チタン、特に好ましくは四塩化チタンが用いられる。

本発明において好ましいオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法として、より具体的には、

- (I) 溶液状のマグネシウム化合物(A')と溶液状のチタン化合物(B)とを電子供与体(C)の共存下に接触させて生成させた固体成分に、多価カルボン酸エステルを担持させて固体生成物を形成させる。
- (II) さらに、前記固体生成物と溶液状のチタン化合物(B')とを接触させて固体状チタン触媒成分を生成させる。

前記固体生成物(固体状チタン触媒成分)を形成する工程(I)は、炭化水素溶媒(D)の存在下に行うことができる。また、固体状チタン触媒成分を生成させる工程(II)は、多価カルボン酸エステルおよび/または電子供与体(C')および/または炭化水素溶媒(D')の存在下に行うことができる。この場合、工程(I)で用いられる多価カルボン酸エステルと工程(II)で用いられる多価カルボン酸エステルとは同一であっても異なってもよく、電子供与体(C)と電子供与体(C')とは同一であっても異なってもよく、炭化水素溶媒(D)と炭化水素溶媒(D')とは同一であっても異なってもよく、

物(B')は、該成分(B')中のチタン化合物に換算して0.1モル～1000モル、特に好ましくは1モル～200モルの量で用いられる。

前記各成分を接触させる際の温度は、通常-70℃～200℃、好ましくは-30℃～150℃である。

このようにして得られる固体状チタン触媒成分は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルとを含有している。

上記のように工程(I)または工程(II)で調製される固体状チタン触媒成分において、ハロゲン/チタン(原子比)は、2～100、好ましくは4～90であり、多価カルボン酸エステル/チタン(モル比)は、0.01～100、好ましくは0.2～10であり、マグネシウム/チタン(原子比)は、2～100、好ましくは4～50であることが望ましい。

上記のように固体状チタン触媒成分を調製する際に、溶液状のチタン化合物成分としてチタン化合物を88～99重量%、ハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素を1～12重量%の割合で含有するチタン化合物混合液を用いると、純度100%のチタン化合物を用いたときに比べて固体状チタン触媒成分当たりのチタン化合物の担持量が増大するので、単位触媒当たりの活性が高いオレフィン重合用固体状チタン触媒成分が得られる。さらに、溶液状のマグネシウム化合物と溶液状のチタン化合物とを接触させる工程において固体生成物に担持されなかったチタン化合物を含む溶液、および/または、固体生成物と溶液状のチタン化合物とを接触させる工程において固体状チタン触媒成分に担持されなかったチタン化合物を含む溶液を

固体生成物と前記チタン化合物（溶液状のチタン化合物）とを接触させる際に生じるものであってもよく、固体生成物とチタン化合物混合液とを接触させる際に生じるものであってもよい。

固体生成物または固体状チタン触媒成分に担持されなかったチタン化合物を含有する溶液は、通常チタン化合物 85 重量％程度と、複数の炭化水素とからなる溶液であり、この溶液をたとえばボトム温度 70℃、トップ温度 53℃、トップ圧力 47 Torr、リフラックス量 480 kg/時間の条件で蒸留することにより前記のような組成を有するチタン化合物混合液が得られる。

このような方法によって、固体状チタン触媒成分を調製する際、成分(A')、(B)、(B')、(C) および多価カルボン酸エステルの使用量については、その種類、接触条件などによって異なるが、

固体生成物を形成する工程(I)においては、多価カルボン酸エステルは、溶液状のマグネシウム化合物(A')中のマグネシウム化合物 1 モルに対し、約 0.01 モル～約 5 モル、特に好ましくは約 0.1 モル～約 1 モルの量で用いられ、溶液状のチタン化合物(B)は、溶液状のマグネシウム化合物(A')中のマグネシウム化合物 1 モルに対し、該成分(B)中のチタン化合物に換算して 0.1 モル～1000 モル、特に好ましくは 1 モル～200 モルの量で用いられる。電子供与体(C)は、溶液状のマグネシウム化合物(A')中のマグネシウム化合物 1 モルに対し、約 0.01～5 モル、特に好ましくは約 0.05～2 モルの量で用いられる。

固体状チタン触媒成分を生成させる工程(II)においては、固体生成物中のマグネシウム化合物 1 モルに対し、溶液状のチタン化合

20

どの炭素原子数が 3 ～ 15 のケトン類；

アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素原子数が 2 ～ 15 のアルデヒド類；

ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数が 2 ～ 30 の有機酸エステル；

アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、フタル酸クロリドなどの炭素原子数が 2 ～ 15 の酸ハライド類；

メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテルエポキシ-p-メントンなどの炭素原子数が 2 ～ 20 のエーテル類；

蒸留して前記のような組成としたものをチタン化合物混合液として用いると、チタン化合物の再利用が図れ、経済的に有利である。

本発明で用いられる電子供与体(C) および(C')として具体的には、下記のような化合物が挙げられる。

メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミンなどのアミン類；

ピロール、メチルピロール、ジメチルピロールなどのピロール類；

ピロリジン；ピロリジン；インドール；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ジメチルピリジン、エチルメチルピリジン、トリメチルピリジン、フェニルピリジン、ベンジルピリジン、塩化ピリジンなどのピリジン類；

ピペリジン類、キノリン類、イソキノリン類などの含窒素環状化合物；

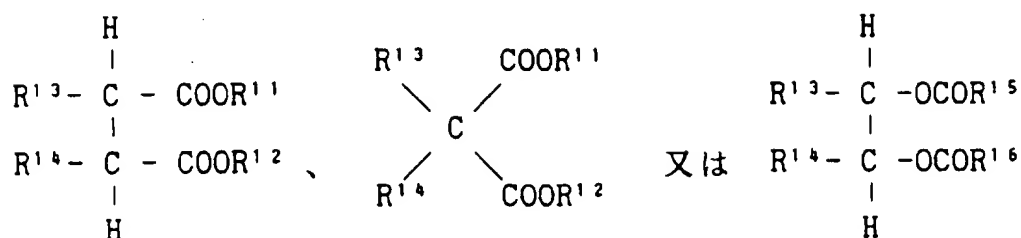
テトラヒドロフラン、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ピノールフラン、メチルフラン、ジメチルフラン、ジフェニルフラン、ベンゾフラン、クマラン、フタラン、テトラヒドロピラン、ピラン、ジテドロピランなどの環状含酸素化合物；

フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素原子数が6～20のフェノール類；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アセチルアセトン、ベンゾキノンな

用いることができる。

本発明で用いられる多価カルボン酸エステルとして具体的には、下記のような化合物が挙げられる。



上記式中、 R^{11} は置換または非置換の炭化水素基を示し、 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{16} は、置換もしくは非置換の炭化水素基または水素原子を示し、 R^{13} 、 R^{14} は、置換もしくは非置換の炭化水素基または水素原子を示し、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また R^{13} と R^{14} とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{16}$ が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 COOR 、 COOH 、 OH 、 SO_3H 、 $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ 、 NH_2 などの基を有する。

このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、

コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、 α -メチルグルタル酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸モノオクチル、マ

21

2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシルメチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ビス-メトキシメチル-ビスシクロ-[2,2,1]-ヘプタン、ジフェニルジメトキシシラン、イソプロピル-*t*-ブチルジメトキシシラン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、9,9-ジメトキシメチルフルオレンなどのジエーテル類；

酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類；

アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；

亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチルなどのP-O-C結合を有する有機リン化合物；

無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物などが用いられる。

また電子供与体(C) および(C')として、後述するような一般式(i)で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。

これらの電子供与体は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて

本発明の方法により調製されたオレフィン重合用固体状チタン触媒成分は、下記周期律表第Ⅰ族～第Ⅲ族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分、および必要に応じて有機ケイ素化合物などの電子供与体と組み合わせてオレフィン重合用触媒として用いることができる。

このようなオレフィン重合用触媒としては、

- (a) 前記固体状チタン触媒成分と、
- (b) 有機アルミニウム化合物触媒成分と、
- (c) Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分とからなるオレフィン重合用触媒がある。

図1に、本発明に係る固体状チタン触媒成分の調製工程の一例を表した説明図を示す。

有機金属化合物触媒成分としては、たとえば有機アルミニウム化合物、Ⅰ族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、Ⅱ族金属の有機金属化合物などを用いることができる。

有機アルミニウム化合物としては、たとえば下記一般式で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



(式中、 R° は炭素原子数が1～12の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子または水素原子を示し、 n は1～3である。)

上記一般式において、 R° は炭素原子数が1～12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペン

レイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 β -メチルグルタル酸ジイソブピル、エチルコハク酸ジアルリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジオクチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、

1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルなどの脂環族ポリカルボン酸エステル、

フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジn-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジn-オクチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、

3,4-フランジカルボン酸などのヘテロ環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

また多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジn-ブチル、セバシン酸ジn-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステルなどを挙げることができる。

(式中、 R^a は上記と同様であり、 L は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 n は 1 ~ 2 であり、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^e は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^f および R^g はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物のなかでは、

$R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば

$Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ などが好ましい。

I 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物としては、一般式



(但し、 M^1 は Li 、 Na または K を示し、 R^i は炭素原子数が 1 ~ 15 の炭化水素基を示す)

で表される化合物を例示でき、具体的には、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げるができる。

II 族金属の有機金属化合物としては、



(式中、 R^k 、 R^l は炭素原子数が 1 ~ 15 の炭化水素基またはハロゲンを示し、互いに同一でも異なってもよいが、いずれもハロゲンである場合は除く。 M^2 は Mg 、 Zn または Cd である)

で表される化合物を例示でき、具体的には、ジエチル亜鉛、ジエチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、エチルマグネシウム

チル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

また有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表される化合物を用いることもできる。



28

シラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*iso*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸メチル、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン；

シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン；

ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン；

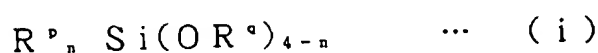
トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメト

クロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどを挙げることができる。

これらの有機金属化合物触媒成分は、1種単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。

また、このような有機金属化合物触媒成分と共に、必要に応じて電子供与体(F)を用いることができる。電子供与体(F)としては、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物などを挙げることができる。

Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物としては、たとえば下記一般式(i)で表す化合物を挙げることができる。



(式中、 R^p および R^q は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である)

上記のような一般式で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスo-トリルジメトキシシラン、ビスm-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシ

わせて用いることができる。

このようなオレフィン重合用触媒を用いて重合することができる。オレフィンとしては、炭素原子数が2～20の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを挙げるすることができる。

重合においては、これらのオレフィンを単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。さらにスチレン、アリルベンゼン等の芳香族ビニル化合物、ビニルシクロヘキサンの脂環族ビニル化合物、シクロペンテン、シクロヘブテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、イソプレン、ブタジエンなどのジエン類などの共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物を重合原料として用いることもできる。

重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法のいずれにおいても実施できる。

重合に際して、前記(a) 固体状チタン触媒成分は、重合容積1ℓ

キシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランが用いられる。

このうちエチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジメトキシシラン、*p*-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。

また、これら有機ケイ素化合物以外に用いることができる電子供与体(F)としては、窒素含有化合物、他の酸素含有化合物、燐含有化合物などを挙げることができる。

窒素含有化合物として具体的には、2,6-置換ピペリジン類、2,5-置換ピペリジン類、置換メチレンジアミン類、置換イミダゾリジン類などが挙げられる。

酸素含有化合物として具体的には、2,6-置換テトラヒドロピラン類、2,5-置換テトラヒドロピラン類などが挙げられる。

また燐含有化合物として具体的には、亜リン酸エステル類が挙げられる。

これらの電子供与体(F)は、1種単独で、または2種以上組み合

成分を調製する場合に、溶液状のチタン化合物としてチタン化合物を 88 ～ 99 重量%、ハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素を 1 ～ 12 重量%の割合で含有するチタン化合物混合液を用いているので、単位触媒当たりの活性が高いオレフィン重合用固体状チタン触媒成分が得られる。

また、溶液状のマグネシウム化合物と溶液状のチタン化合物とを接触させる工程において固体生成物に担持されなかったチタン化合物を含む溶液、および／または、固体生成物と溶液状のチタン化合物とを接触させる工程において固体状チタン触媒成分に担持されなかったチタン化合物を含む溶液を蒸留して前記のような組成としたものをチタン化合物混合液として用いると、チタン化合物の再利用が図れ、経済的に有利である。

本発明のポリオレフィンの製造方法は、前記のような固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合用触媒を用いているので、高い重合活性でオレフィンを重合することができる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、本実施例において四塩化チタン混合液の組成は、図 2 に示すような装置を用いて分離した炭化水素をガスクロマトグラフィーで測定することにより行った。四塩化チタンの純度は、四塩化チタン混合液の重量から炭化水素の重量を減じた残りを四塩化チタンの重量として求めた。図 2 は、四塩化チタン混合液の組成を求めると

3/

当り(a) 固体状チタン触媒成分中のチタン原子に換算して、通常は約0.0001～50ミリモル、好ましくは約0.001～10ミリモルの量で用いられる。また、(b) 有機アルミニウム触媒成分は、重合系中のチタン原子1モルに対し、(b) 有機アルミニウム触媒成分に含まれるアルミニウム原子が、通常約1～2000モル、好ましくは約2～500モルとなるような量で用いられる。さらに(c) 有機ケイ素化合物は、(b) 有機アルミニウム触媒成分中のアルミニウム原子1モル当り、通常約0.001～50モル、好ましくは約0.01～20モルとなるような量で用いられる。

重合時に水素を用いると、メルトフローレートの大きいポリオレフィンが得られ、水素添加量によって得られるポリオレフィンの分子量を調節することができる。

反応条件は、液相重合法を行う場合には、重合温度は、通常、約-50～200℃、好ましくは約20～100℃であり、重合圧力は、通常、常圧～100 kg/cm²、好ましくは約2～50 kg/cm²に設定される。気相重合法を行う場合には、重合温度は、通常、約-50～200℃、好ましくは約20～100℃であり、重合圧力は、通常、常圧～100 kg/cm²、好ましくは約2～50 kg/cm²に設定される。

重合は回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。

発明の効果

本発明の固体状チタン触媒成分の調製方法は、固体状チタン触媒

34

(12)トルエン相の入った50 mlのメスフラスコにp-キシレンを約0.5 ml添加し、下記の条件でガスクロマトグラフィーの測定を行った。

ガスクロマトグラフィー測定条件

機器：島津GC-14A

データ処理機：島津C-R7A

カラム：DB-WAX (0.25mm ϕ \times 30m df=0.5 μ m)

+ DB-1701 (0.25mm ϕ \times 30m df=1.0 μ m)

カラム温度：40°C - (10°C/分) \rightarrow 220°C (15分)

注入口温度：140°C

検出器温度：220°C

検出器：FID (Air 0.6kg/cm² \cdot H₂ 0.6kg/cm²)

キャリアーガス：He 0.55ml/min. (B \cdot P 1.4kg/cm²)

スプリット流量：60ml/min.

スプリット比：1:110

セプタム流量：18ml/min.

注入量：1.5 μ l

検出感度： $\times 10^2 \rightarrow 10$ (時間 16分)

データ処理機パラメータ：WIDTH=3 SLOPE=200 DRIFT=0

MIN. AREA=20 T. DBL=0 STOP. TM=30

ATTEN=0 SPEED=5 METHOD=3

FORMAT=200 SPL. WT=10 IS. WT=0.5

実施例 1

〔固体状チタン触媒成分(A-1)の調製〕

きに用いられる装置を示す概略説明図であり、1はコンデンサー、2は丸底フラスコ、3は氷水、4は冷却水循環ポンプ、5はペリスターポンプ、6はスターラーを示す。

- (1) 乾燥した200 mlの丸底フラスコにトルエンを約20 ml入れる。
- (2) 試料10 mlをホールピペットで採取し丸底フラスコに入れる。
- (3) 図2に示すようにフラスコとコンデンサーとを継ぎ水冷する。
- (4) 冷却水循環ポンプのスイッチを入れ、コンデンサー内に氷水を循環させる。
- (5) コンデンサーが冷えたら、ペリスターポンプのスイッチを入れ、1分あたり2 mlの量で純水の滴下を開始する。
(SPEED = $\times 15$ 、CONTROL = 3 ~ 5、POWER = R)
- (6) 水を滴下していくと、黄褐色の固形物が生成する。この状態で、フラスコとコンデンサーとの継ぎ目を手で持ってゆっくりと攪拌する。(スターラーをセットして攪拌いてもよい。)
- (7) 更に水を滴下すると、固形物は溶解し白濁した液となる。白濁がでなくなれば反応を終了する。
- (8) 丸底フラスコの内容物を100 mlの分液ロートAに移し、トルエン10 mlで丸底フラスコ内壁を洗い分液ロートAに移す。
- (9) 分液ロートAを振盪し、静置分離後、水相は別の分液ロートBに移し、トルエン相を50 mlメスフラスコに移す。
- (10) 分液ロートAにトルエン10 mlを入れ、内壁を洗い分液ロートBに移して振盪する。
- (11) 静置分離後、トルエン相をトルエンの入った50 mlのメスフラスコに入れる。

2 に示すような組成を有する固体状チタン触媒成分(A-1)を得た。

〔重 合〕

内容積 2 l のオートクレーブに精製 n-ヘキサン 750 ml を装入し、40℃、プロピレン雰囲気にてトリエチルアルミニウム 0.75 ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.075 ミリモルおよび固体状チタン触媒成分(A-1) をチタン原子換算で 0.0075 ミリモル Ti 装入した。

さらに 60℃で水素 200 ml を導入し、70℃に昇温した後これを 2 時間保持してプロピレン重合を行った。重合中の圧力は 7 kg/cm²-G に保った。

重合終了後、生成固体を含むスラリーを濾過し、白色粉末と液相部に分離した後、白色粉末を 10 時間減圧乾燥して、重量と物性を測定した。また、液相部の一部を濃縮して、溶媒 (n-ヘキサン) に可溶なポリマーの生成量を算出した。結果を表 3 に示す。

実施例 2

〔固体状チタン触媒成分(A-2) の調製〕

実施例 1 で得られた貯槽(D) に保存されたチタン化合物含有溶液 (四塩化チタン純度 85 重量%) を、ボトム温度 68.3℃、トップ温度 52.6℃、トップ圧力 46 Torr、リフラックス量 479.2kg/時間の条件で蒸留して、表 1 に示す組成を有する四塩化チタン混合液(2) を得た。

この四塩化チタン混合液(2) を実施例 1 で使用した四塩化チタン混合液(1) に代えて使用したこと以外は実施例 1 と同様にして固体状チタン触媒成分(A-2) を調製した。固体状チタン触媒成分(A-2)

0.5 m³ の反応器へ、2-エチルヘキシルアルコール 98.5 kgとデカン 78.3 kgと塩化マグネシウム 24 kgとを装入し、140 °Cで均一溶液とした後、無水フタル酸 5.6 kgを装入し、さらにこれを室温まで冷却して液状のマグネシウム化合物(m-1)を得た。

次に、1 m³ の反応器に表1に示す組成を有する四塩化チタン混合液(1) 0.3 m³ を装入し、-20 °Cに降温して、上記マグネシウム化合物(m-1)を103.2kg装入した。この四塩化チタン混合液(1)は、下記比較例2で貯槽(D)に保存された四塩化チタンを含む炭化水素を、ボトム温度67.5 °C、トップ温度52.0 °C、トップ圧力50 Torr、リフラックス量500.1kg/時間の条件で蒸留することにより得た。

装入終了後、110 °Cに昇温し、ジイソブチルフタレート 8.8 kgを装入して、2時間保持した。反応終了後、液相部を抜き出して、貯槽(D)に保存し、固体部をフィルターに窒素で圧送して濾過した。

濾過後の固体部に少量の四塩化チタンを加えて1 m³ の反応器に圧送し、0.4 m³ の表1に示す組成を有する四塩化チタン混合液(1)を加えた。なお、フィルターは100 °C、フィルターと1 m³ の反応器を連結する圧送ラインは90 °Cに保持した。

次に、1 m³ の反応器内を110 °Cに昇温し、20分間保持した後、液相部を上記と同様にフィルターに圧送して濾過した。濾過後、1 m³ の反応器に圧送し、60 °Cのヘキサン 0.4 m³ での洗浄を3回繰り返した後、室温のヘキサンでの洗浄を上澄み液中にチタンが検知されなくなるまで行った。

このようにして得られた固体部をパドルドライヤーで乾燥し、表

温度 49.2 °C、トップ圧力 30 Torr、リフラックス量 481.7 kg/時間の条件で蒸留して、表 1 に示す組成を有する四塩化チタン混合液(4)を得た。

この四塩化チタン混合液(4)を実施例 1 で使用した四塩化チタン混合液(1)に代えて使用したこと以外は実施例 1 と同様にして固体状チタン触媒成分(A-4)を調製した。固体状チタン触媒成分(A-4)の組成を表 2 に示す。

〔重 合〕

実施例 1 において固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて、前記固体状チタン触媒成分(A-4)を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてプロピレンを重合した。結果を表 3 に示す。

実施例 5

〔固体状チタン触媒成分(A-5)の調製〕

実施例 4 で得られた貯槽(D)に保存されたチタン化合物含有溶液(四塩化チタン純度 85 重量%)を、ボトム温度 69.6 °C、トップ温度 52.8 °C、トップ圧力 47 Torr、リフラックス量 480.7 kg/時間の条件で蒸留したものと、貯槽(D)に保存されたチタン化合物含有溶液とを等量ずつ混合して、表 1 に示す組成を有する四塩化チタン混合液(5)を得た。

この四塩化チタン混合液(5)を実施例 1 で使用した四塩化チタン混合液(1)に代えて使用したこと以外は実施例 1 と同様にして固体状チタン触媒成分(A-5)を調製した。固体状チタン触媒成分(A-5)の組成を表 2 に示す。

〔重 合〕

の組成を表 2 に示す。

〔重 合〕

実施例 1 において固体状チタン触媒成分(A-1) に代えて、前記固体状チタン触媒成分(A-2) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてプロピレンを重合した。結果を表 3 に示す。

実施例 3

〔固体状チタン触媒成分(A-3) の調製〕

実施例 2 で得られた貯槽(D) に保存されたチタン化合物含有溶液(四塩化チタン純度 85 重量%) を、ボトム温度 70.2℃、トップ温度 54.3℃、トップ圧力 52 Torr、リフラックス量 449.8kg/時間の条件で蒸留して、表 1 に示す組成を有する四塩化チタン混合液(3) を得た。

この四塩化チタン混合液(3) を実施例 1 で使用した四塩化チタン混合液(1) に代えて使用したこと以外は実施例 1 と同様にして固体状チタン触媒成分(A-3) を調製した。固体状チタン触媒成分(A-3) の組成を表 2 に示す。

〔重 合〕

実施例 1 において固体状チタン触媒成分(A-1) に代えて、前記固体状チタン触媒成分(A-3) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてプロピレンを重合した。結果を表 3 に示す。

実施例 4

〔固体状チタン触媒成分(A-4) の調製〕

実施例 3 で得られた貯槽(D) に保存されたチタン化合物含有溶液(四塩化チタン純度 85 重量%) を、ボトム温度 67.1℃、トップ

実施例 6

〔固体状チタン触媒成分(A-8)の調製〕

攪拌装置を具えた4つ口フラスコを十分に窒素置換し、室温(26℃)で塩化マグネシウム4.8 gを加えた。次いで、トルエン75 mlを加えて、200 rpmで攪拌を開始し、クロロメチルオキシラン7.85 mlを加え、さらにトリ-n-ブチルフォスフェート8.18 mlを加えた。次に、攪拌数を350 rpmとし、50℃に昇温した。50℃に2時間保持した後、無水フタル酸1.18 gを加え、さらに1時間50℃に保持して、液状のマグネシウム化合物(m-2)を得た。

次に、-23℃まで冷却した後、同温度で1時間にわたって、実施例1で用いたものと同一の四塩化チタン混合液(1)を滴下した。次に、4時間かけて80℃まで昇温し、ジイソブチルフタレート3.35 mlを加えた。同温度に1時間保持した後、濾過によって固体部を採取し、得られた固体部をトルエン100 mlでの洗浄を2回行った。

洗浄後の固体部をトルエン60 mlで懸濁して、フラスコに戻し四塩化チタン混合液(1)40 mlを加えた後、90℃に昇温した。90℃で1時間保持した後、濾過によって固体部を採取しトルエン60 mlで再懸濁してフラスコに戻した。次に四塩化チタン混合液(1)を加えた後、90℃に昇温して1時間保持した後に、濾過によって固体部を採取した。得られた固体部を1,2-ジクロロエタン100 mlで洗浄した後、ヘキサン100 mlでの洗浄を4回行って、固体状チタン触媒成分(A-8)を得た。固体状チタン触媒成分(A-8)の組成を表2に示す。

実施例 1 において固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて、前記固体状チタン触媒成分(A-5)を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてプロピレンを重合した。結果を表 3 に示す。

比較例 1

〔固体状チタン触媒成分(A-6)の調製〕

実施例 1 で得られた貯槽(D)に保存されたチタン化合物含有溶液(四塩化チタン純度 85 重量%)を蒸留せず、実施例 1 で使用した四塩化チタン混合液(1)に代えて使用したこと以外は実施例 1 と同様にして固体状チタン触媒成分(A-6)を調製した。固体状チタン触媒成分(A-6)の組成を表 2 に示す。

〔重合〕

実施例 1 において固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて、前記固体状チタン触媒成分(A-6)を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてプロピレンを重合した。結果を表 3 に示す。

比較例 2

〔固体状チタン触媒成分(A-7)の調製〕

実施例 1 で使用した四塩化チタン混合液(1)に代えて、純度が 100 重量%の四塩化チタンを使用したこと以外は実施例 1 と同様にして固体状チタン触媒成分(A-7)を調製した。固体状チタン触媒成分(A-7)の組成を表 2 に示す。

〔重合〕

実施例 1 において固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて、前記固体状チタン触媒成分(A-7)を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてプロピレンを重合した。結果を表 3 に示す。

42

表 1

	TiCl ₄	C ₆	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₈ -Cl	C ₈ ⁻
実施例 1	95.4	0.2	2.2	0.2	1.6	0.4	0
実施例 2	96.3	0.2	1.8	0.3	1.1	0.3	0
実施例 3	95.6	0.1	1.9	0.3	1.6	0.5	0
実施例 4	98.6	0	0.7	0.1	0.5	0.1	0
実施例 5	90.0	0.4	4.5	0.5	3.7	0.9	0
比較例 2	100	0	0	0	0	0	0
実施例 6	95.4	0.2	2.2	0.2	1.6	0.4	0
比較例 3	100	0	0	0	0	0	0

単位は重量%

C₆ : ヘキサンC₈ : オクタンC₉ : ノナンC₁₀ : デカンC₈-Cl : 2-クロロオクタンC₈⁻ : 2-オクテン

表 2

	Ti	Cl	Mg	DIBP	-OEH
実施例 1	2.6	60	18	14.5	0.0
実施例 2	2.5	61	19	14.3	0.0
実施例 3	2.6	60	19	14.6	0.0
実施例 4	2.4	61	19	13.7	0.0
実施例 5	3.1	59	18	16.4	0.0
比較例 1	4.8	50	17	24.5	0.0
比較例 2	1.9	63	21	10.0	0.0
実施例 6	3.1	54	16	22.3	0.0
比較例 3	2.5	56	17	20.1	0.0

単位は重量%

〔重 合〕

実施例 1 において固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて、前記固体状チタン触媒成分(A-8)を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてプロピレンを重合した。結果を表 3 に示す。

比較例 3

〔固体状チタン触媒成分(A-9)の調製〕

実施例 6 で使用した四塩化チタン混合液(1)に代えて、純度が 100 重量%の四塩化チタンを使用したこと以外は実施例 6 と同様にして固体状チタン触媒成分(A-9)を調製した。固体状チタン触媒成分(A-9)の組成を表 2 に示す。

〔重 合〕

実施例 1 において固体状チタン触媒成分(A-1)に代えて、前記固体状チタン触媒成分(A-9)を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてプロピレンを重合した。結果を表 3 に示す。

請求の範囲

1.

(A) マグネシウム化合物と(B) 溶液状のチタン化合物とを接触させてチタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製するに際して、

前記(B) 溶液状のチタン化合物として、チタン化合物 88～99 重量%とハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素 1～12 重量%とからなるチタン化合物混合液を用いることを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法。

2.

(A') 溶液状のマグネシウム化合物と(B) 溶液状のチタン化合物とを(C) 電子供与体の共存下に接触させて生成させた固体成分に、多価カルボン酸エステルを担持させて、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製するに際して、

前記(B) 溶液状のチタン化合物として、チタン化合物 88～99 重量%とハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素 1～12 重量%とからなるチタン化合物混合液を用いることを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法。

3.

(A') 溶液状のマグネシウム化合物と(B) 溶液状のチタン化合物とを(C) 電子供与体の共存下に接触させて生成させた固体成分に、多価カルボン酸エステルを担持させて形成された固体生成物と、(B')

表 3

	重合活性 *1	t-I.I. (%)	MFR (g/10分)	嵩密度 (g/cm ³)	融 点 (°C)
実施例 1	12,600	98.1	5.8	0.45	161.0
実施例 2	12,600	98.0	5.5	0.46	160.8
実施例 3	12,500	97.9	6.3	0.45	160.7
実施例 4	12,300	98.2	6.1	0.46	160.7
実施例 5	12,900	97.6	6.0	0.44	161.0
比較例 1	10,500	96.4	6.5	0.42	159.2
比較例 2	9,800	98.1	5.7	0.44	160.9
実施例 6	10,400	98.1	4.5	0.45	160.8
比較例 3	9,300	98.1	4.1	0.44	160.9

*1 : g-PP/g-触媒

$$t-I.I. = \frac{\text{粉末ポリマー収量} \times \frac{\text{沸騰ヘプタン抽出残分}}{100}}{\text{粉末ポリマー収量} + \text{溶剤可溶性ポリマー量}} \times 100$$

溶液状のチタン化合物とを接触させてチタン、マグネシウム、ハロゲンおよび多価カルボン酸エステルを必須成分とする固体状チタン触媒成分を調製するに際して、

前記(B) 溶液状のチタン化合物および／または前記(B') 溶液状のチタン化合物として、チタン化合物 88～99 重量%とハロゲン含有炭化水素を含む炭化水素 1～12 重量%とからなるチタン化合物混合液を用いることを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法。

4.

(a) 請求の範囲第 1～3 項のいずれかに記載の方法で得られた固体状チタン触媒成分と、

(b) 有機アルミニウム触媒成分と、

(c) Si-O-C 結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分と

からなるオレフィン重合用触媒を用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

図 1

(A) 遷移金属成分

チタン化合物88~99wt%と
ハロゲン含有炭化水素を含む
炭化水素12~1wt%とから
なる混合液

マグネシウム化合物

電子供与体

多価カルボン酸エステル

(炭化水素溶媒)

チタン化合物88~99wt%と
ハロゲン含有炭化水素を含む
炭化水素12~1wt%とから
なる混合液

(電子供与体)

(炭化水素溶媒)

(B) 有機金属成分

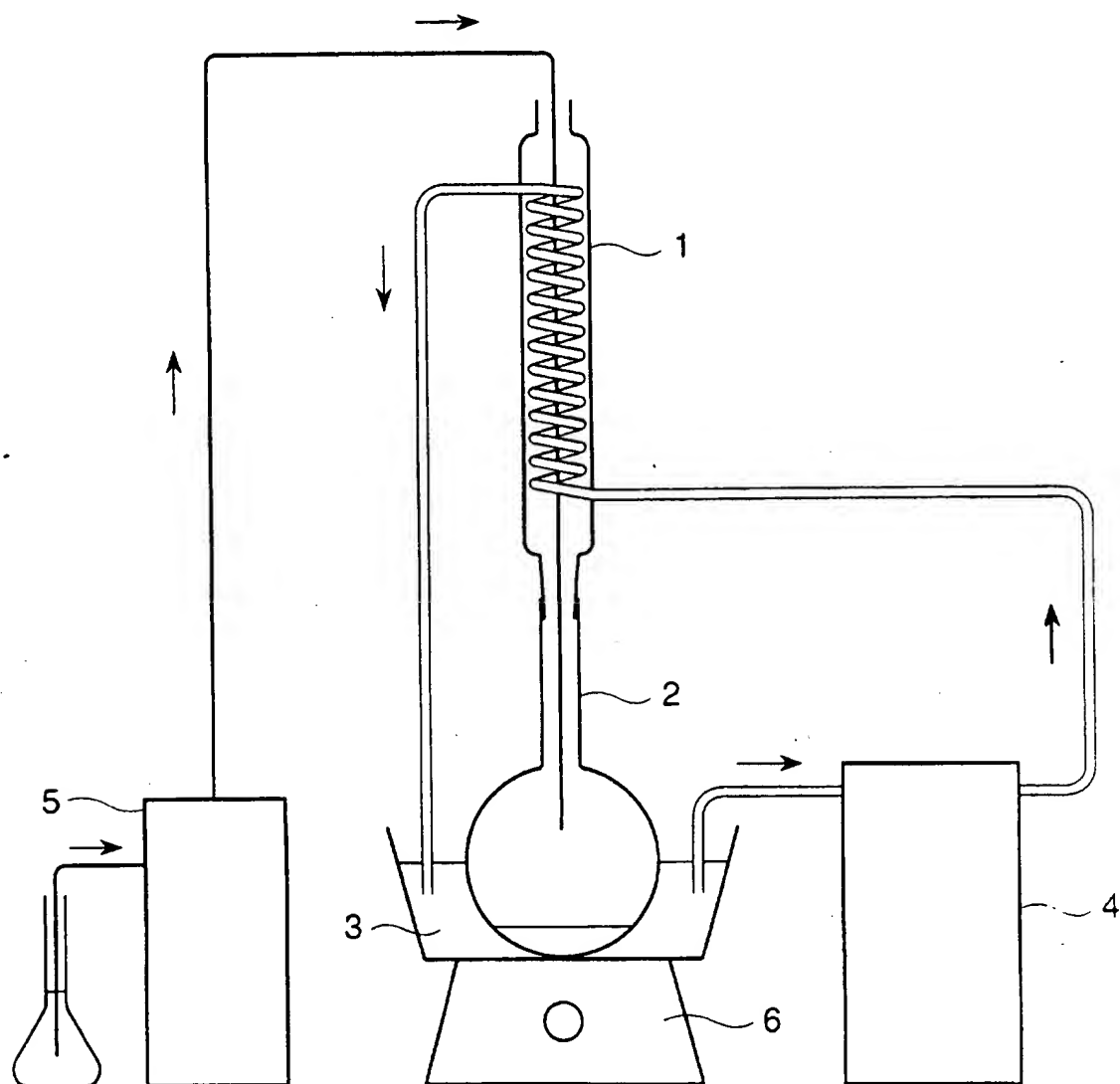
有機アルミニウム化合物

(C) 第三成分

Si-O-C 結合を有する有機ケイ素化合物

オレフィン

図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F4/658, C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08F4/658, C08F10/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 8-100021, A (Tonen Corp.), April 16, 1996 (16. 04. 96), Page 3, left column, line 35 to right column, line 32; page 4, right column, lines 2 to 23	1 - 4
A	JP, 3-207705, A (Tosoh Corp.), September 11, 1991 (11. 09. 91), Claim; page 6, upper left column, line 18 to upper right column, line 20; page 8, table 1	1 - 4
A	JP, 3-24103, A (Toho Titanium Co., Ltd.), February 1, 1991 (01. 02. 91), Claim; page 2, lower left column, lines 5 to 9; page 3, lower left column, line 13 to lower right column, line 13	1 - 4
A	JP, 62-184005, A (Toho Titanium Co., Ltd.), August 12, 1987 (12. 08. 87), Claim; page 2, lower right column, line 13 to page 3, upper left column, line 8; page 3, upper right column, lines 6 to 14; page 4,	1 - 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 9, 1996 (09. 12. 96)

Date of mailing of the international search report

December 17, 1996 (17. 12. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 62-184005, A (東邦チタニウム株式会社) 12. 8月. 1987 (12. 08. 87), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄13行~第3頁左上欄8行, 第 3頁右上欄6行~同頁同欄14行, 第4頁右下欄6行~第5頁左上欄5行	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08F4/658, C08F10/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08F4/658, C08F10/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	J P, 8-100021, A (東燃株式会社) 16. 4月. 1996 (16. 04. 96), 第3頁左欄35行~同頁右欄32行, 第4頁右欄2行~同頁同欄23行	1-4
A	J P, 3-207705, A (東ソー株式会社) 11. 9月. 1991 (11. 09. 91), 特許請求の範囲, 第6頁左上欄18行~同頁右上欄20行, 第8頁第1表	1-4
A	J P, 3-24103, A (東邦チタニウム株式会社) 1. 2月. 1991 (01. 02. 91), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄5行~同頁同欄9行, 第3頁左下欄13行~同頁右下欄13行	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 12. 96

国際調査報告の発送日

17.12.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

印

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

